

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-257235

(43)Date of publication of application : 14.11.1986

(51)Int.Cl.

B01J 20/26
C09K 3/00

(21)Application number : 60-098782

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 08.05.1985

(72)Inventor : MASUDA FUSAYOSHI
MIKI RYOICHI
TATE SATOSHI

(54) WATER ABSORBENT RESIN COMPOSITION, ITS PREPARATION AND WATER ABSORBENT-WATER RETENTION AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the water absorption velocity and the stability for the humidity by imparting water to a mixture of a water insoluble hydrophilic polymer grain which is produced from a hydrophilic and/or water soluble monomer and salt and/or hydroxide of polyvalent metal.

CONSTITUTION: A water insoluble and water absorbent resin composition is obtained by preparing a mixture of a water insoluble hydrophilic crosslinked polymer which is produced from a hydrophilic and/or water soluble monomer and salt and/or hydroxide of polyvalent metal and imparting 0.1W50wt% water for this mixture. In the salt or hydroxide of polyvalent metal mixed with the above-mentioned polymer grain, as the polyvalent metal, bivalent metal such as Mg, Ca, Ba, Zn, Fe and trivalent metal such as Al and Fe are used. The mixing of the polymer grain and salt and/or hydroxide of polyvalent metal is performed by the dry type mixing and as a nauter mixer a ball mill, etc. are used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**Japanese Examined Patent Publication No.
46617/1992 (Tokukaihei 4-46617)**

A. Relevance of the Above-identified Document

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

CLAIMS

1. A reformed water-insoluble water absorbent resin composition, obtained by adding, as an essential component, water to a mixture of (i) water-insoluble hydrophilic polymer particles made of hydrophilic and/or water-soluble monomer and (ii) polyvalent metal salt and/or hydroxide.

2. The reformed water-insoluble water absorbent resin composition as set forth in claim 1, wherein an amount of the polyvalent metal salt and/or hydroxide ranges from 0.01 to 10 wt% with respect to an amount of the hydrophilic polymer particles.

3. The reformed water-insoluble water absorbent resin composition as set forth in claim 1 or 2, wherein soluble polyvalent metal salt is included in water or water which allows formation of a three-dimensional structure by reacting with the hydrophilic polymer particles.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Examples 1 to 4

100 parts of water-insoluble hydrophilic polymer particles (Sanwet IM-1000U (Sanyo Chemical Industries, Ltd.) containing about 15% fine particles of 50 μ or less) and one part of aluminum hydroxide were placed into a V-shaped mixer, and they were mixed with each other therein for 10 minutes. 40g of the thus obtained mixture was placed into a chamber (1.8 liter) of a device having an air duct, an exhaust thereof, and a water spray nozzle (for example, a spray drying device GA-21 (Yamato Scientific Co., Ltd.)), and water was sprayed to the polymer particles so that 0.1% of the water, 1% of the water, 5% of the water, and 10% of the water were respectively sprayed while bringing air into the chamber at 0.2 m²/minute, thereby obtaining water absorbent resin compositions [A], [B], [C], and [D].

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平4-46617

⑮ Int. Cl.⁵

B 01 J 20/26
A 61 F 13/46
A 61 L 15/60
C 09 K 3/00

識別記号

D

庁内整理番号

8516-4G

⑭公告 平成4年(1992)7月30日

Jul. 30, 1992

N

9049-4H
2119-3B
7108-4C

A 41 B 13/02
A 61 F 13/20

D

3 2 2

発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 吸水性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭60-98782

⑰ 公 開 昭61-257235

⑱ 出 願 昭60(1985)5月8日

⑲ 昭61(1986)11月14日

⑳ 発 明 者 増 田 房 義 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

㉑ 発 明 者 三 木 良 一 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

㉒ 発 明 者 館 智 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

㉓ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
審 査 官 松 田 一 弘

1

2

㉔ 特許請求の範囲

1 親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体粒子と多価金属の塩および／または水酸化物との混合物に、必須成分として水を付与させてなることを特徴とする改質された水不溶性吸水性樹脂組成物。

2 多価金属の塩および／または水酸化物の量が該重合体成分に対して0.01～10重量％である特許請求の範囲第1項記載の吸水性樹脂組成物。

3 水か、該重合体成分と反応して三次元構造を形成させ得る水に可溶な多価金属の塩を含んでいる特許請求の範囲第1項または第2項記載の吸水性樹脂組成物。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は吸水性樹脂組成物、その製法および吸水、保水剤に関する。

〔従来の技術〕

近年、生理用品、紙おむつなどに架橋ポリエチレンオキシド、架橋ポリアル、デンプンポリアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、自己架橋型ポリアクリル酸金属塩など比較的高い吸

水能力を有する吸水材料が出現し始めた。しかしながら、これら材料は吸水能力を有するものの高い吸水速度を必要とする生理用品、紙おむつなどに使用するには十分満足すべきものではなかった。すなわち吸水能力を高めれば高めるほど、水との親和力が強まるため、これらの材料が水と接触した場合接触部分だけでゲル化を生じ水の均一な浸透がさまたげられ速やかな吸水速度が得られないという問題（以下ママコという）があった。

この欠点を改良するため、これらの吸水材料を微粉化して表面積を増大させ、水との接触面をふやすことで吸水速度を高める方法がとられてきた。この場合、吸水性材料の表面積がふえることから幾分吸水速度は速くなるが、粒子表面において水の接触部に皮膜を生じ均一な水の浸透が行なわれないため、吸水速度の改良にはつながらなかった。

本発明者等は特願昭56-140571号（特開昭58-42602号）において親和性架橋重合体を分散媒に分散させた後、さらに架橋剤を該親水性架橋重合体の表面に架橋させることを提案した。この方法は吸水材料が水と接触した場合、接触部分だけで

3

ゲル化することなく、水の均一な浸透を促進するため、吸水速度を高めるために有効であるが、この方法によつても吸水速度の改良は、まだ十分満足できるものではなく、かつ非経済的な方法であつた。

一方、特願昭59-181682号（特開昭61-58658号）においては水不溶性吸水樹脂と無機粒子とを混合することを提案しているが、この方法は吸水速度の向上に若干の効果はあるもののとても満足できるものではなかつた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは吸水材料の吸水速度向上のためには従来の技術によつても十分解決され得ない問題点すなわちママコの解消を目的として鋭意研究を重ねた結果、重合体粒子に少量の多価金属の塩および／または水酸化物を混合しさらに少量の水を添加することにより、被吸収液が重合体粒子間の付着なしに各重合体粒子間を容易に通過出来ることを発見した。更に添加する水が多価金属塩の水溶液である場合はその効果が一段と優れることを発見し本発明に到つた。

〔問題を解決するための手段〕

本発明は親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体粒子と多価金属の塩および／または水酸化物との混合物に、必須成分として水を付与させてなることを特徴とする改質された水不溶性吸水性樹脂組成物。

本発明において重合体粒子と混合される多価金属の塩または水酸化物は、多価金属としてMg, Ca, Ba, Zn, Feなどの二価金属およびAl, Feなどの三価金属など；これら金属のハロゲン化合物、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、炭素塩などの無機の正塩および複塩または修酸塩、醋酸塩などの低級有機酸塩など、および水酸化物であり；具体的な化合物としては塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化第1鉄、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化第2鉄、硝酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸第1鉄、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウムカルシウム、修酸マグネシウム、修酸カルシウム、醋酸マグネシウム、醋

(2)

特公平4-46617

4

酸カルシウム、醋酸アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどがあげられる。これら化合物は単独であるいは併用して用いても良い。これらのうち好ましいものは水に難溶性の化合物であり、特に好ましいものはリン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、集散カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムである。

重合体粒子と混合される多価金属の塩および／または水酸化物の量は通常0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%である。0.01重量%未満では効果が認められず、また10重量%より大きくしても特にその効果の向上は認められなく吸水能力の低下が起るため好ましくない。

重合体粒子と多価金属の塩および／または水酸化物との混合は乾式混合により行うが、乾式混合の装置としては、均一に混合し得るものであればとくに限定されず、通常V型混合機、ナウターミキサー、ボールミルなどが使用できる。

本発明において使用される水としては水道水、工業用水、地下水、イオン交換水、純水などがあげられる。好ましくは水道水である。

さらに水が重合体成分と反応して三次元構造を形成させ得る水に可溶な多価金属の塩を含有している方がより優れた吸水速度が得られる。架橋剤として使用するこの多価金属の塩は、多価金属としてはMg, Ca, Ba, Zn, Feなどの二価金属およびAl, Feなどの三価金属；塩としてはハロゲン化合物、硝酸塩、硫酸塩などの無機の正塩および複塩または醋酸塩、乳酸塩などのうちに水に可溶な化合物であり；具体的な化合物としては塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化第1鉄、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化第2鉄、硝酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸第1鉄、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、醋酸マグネシウム、醋酸カルシウム、醋酸アルミニウム、乳酸カルシウムなどがあげられる。これらのうち好ましいものはカルシウム塩、アルミニウム塩であり特に好ましい塩としては硫酸塩、醋酸塩である。

本発明で使用される親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体としては（親水性および／または水溶性単量体）および／または（加水分解により親水性および／または水

(3)

特公平4-46617

5

溶性となる単量体) (A)と多糖類(B)との重合体たとえばデンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、セルロース-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩など; (A)と架橋剤(C)との重合体たとえばジビニル化合物(メチレンビスアクリルアミドなど)で架橋されたポリアクリルアミドおよびその部分加水分解物、架橋ポハール、特開昭52-14689号、特開昭52-27455号記載の架橋されたビニルエステル-不飽和カルボン酸共重合体ケン化物、架橋ポリエチレンオキシドなど; (A)と(B)と(C)とを必須成分として重合させ必要により加水分解を行うことにより得られる重合体たとえば特公昭53-46199号、特公昭53-46200号および特公昭55-4462号記載の架橋されたデンプン-アクリルアミドグラフト共重合体、架橋されたデンプン-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩などがあげられる。これらの親水性架橋重合体は二種以上併用してもよい。

重合体粒子の粒度は通常5~5000 μ 以下、好ましくは20~500 μ である。

重合体粒子は通常60ml/g以上の吸水力を有するものである。

重合体粒子と多価金属の塩および/または水酸化物との混合物に対する水の量は通常0.05ないし50重量%、好ましくは0.5~10%である。水の量が0.05%未満では重合体粒子の表面の改質が不十分であり、50%を越えると加熱処理が必要となるとともに重合体粒子の表層の密度が高くなり過ぎ、かえって吸水速度が低下する。

架橋剤としての水に可溶な多価金属の塩の使用量は、親水性架橋重合体に対して通常0~10重量%、好ましくは0.1~5重量%であり、10重量%より大きいと吸水速度の改良はできるものの吸水能力の低下がいちじるしくなり、吸水性樹脂として実用上使用し難い。

水または水に可溶な多価金属塩を含む水(以下断わらない限り水で代表させる)を重合体粒子と多価金属の塩および/または水酸化物との混合物に付与する方法としては(i)水不溶性、親水性重合粒子と多価金属の塩および/または水酸化物の混合物に水をスプレーし接触処理を行う方法、(ii)水蒸気を水不溶性、親和性重合体粒子と多価金属の塩および/または水酸化物の混合物に接触させることにより、水蒸気を重合体粒子表面で

6

水滴となし接触処理を行う方法があげられる。

接触処理における温度は室温でよく特に加熱の必要はないが、加熱を行つてもよく時間は1~120分、好ましくは2~30分である。

5 本発明の改良された吸水性樹脂組成物には増量剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防カビ剤、殺菌剤、除草剤、肥料、香料、消臭剤、還元剤などを含有させて用いてもよい。とくに還元剤を本発明の樹脂組成物に含有させた場合は、本発明においても使用される金属塩が第一塩となり、この第一塩が脱臭能力を発現するという特徴が加わる。

例えば還元剤としてはチオ尿素、L-アスコルビン酸などが挙げられる。

15 本発明の水不溶性吸水性樹脂組成物は吸水、保水剤として使用できる。この吸水、保水剤としては下記があげられる。

(i) 吸水性物品用吸水、保水剤

20 使い捨ておむつ、生理用ナプキン、創傷包帯、失禁パット、各種紙および繊維製品用吸水性向上剤、吸汗性付与剤など、例えば特願昭49-149090号、特開昭57-82566号等に記述されているもの。

(ii) 農林園芸用保水材

25 土壌保水性向上剤、農業・肥料用効力持続剤、水苔代替品、植物移植用保水剤、植物育成用ポット用保水剤など、例えば特公昭55-4462号、特開昭52-82715号、特公昭56-45882号、特開昭58-31919号等に記述されているもの。

30 (iii) 建築用吸水材

壁材、天井材等の内装建材用結露防止剤など、例えば特開昭58-65075等に記述されているもの。

(iv) その他

35 土木および諸工業用脱水剤(メタノール、エタノール、ベンジン、石油エーテル、ガソリン、植物油、重油などの液状物の脱水剤など)、重金属吸着剤、汚泥凝固剤、各種薬剤、香料等のコントロール・リリース化剤などで、例えば特公昭58-1624号、特開昭53-7107430等に記述されているもの。

[実施例]

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1～4

水不溶性、親水性重合体粒子（三洋化成工業社製サンウェット1M-1000U；50 μ 以下の微粒子約15%含有）100部と水酸化アルミニウム1部をV型混合機で10分間混合した。この混合物40gを空気の吹き込み口およびその排気口を備え、かつ水のスプレーノズルを備えた装置（例えば、ヤマト科学株式会社製噴霧乾燥装置GA-21）のチャンパー（18ℓ）内に入れ、風量0.2 m^3 /分で空気を吹き込みながら、混合物に水をそれぞれ0.1%、1%、5%、10%噴霧し、吸水性樹脂組成物〔A〕〔B〕〔C〕〔D〕を得た。

実施例 5～8

実施例1～4において、水の中に硫酸アルミニウム10%を溶解させ、これをそれぞれ噴霧し、吸水性樹脂組成物〔E〕〔F〕〔G〕〔H〕を得た。

実施例 9

実施例1～8において得られた吸水性樹脂組成物の0.9%食塩水の吸収量および吸収速度を測定し、その結果を表-1に示した。なお吸収量の測定法は200メツシュのナイロン製不織布を袋状に*

*し、これに樹脂組成物1gを封入して、30分間0.9%食塩水に浸漬した後、取り出して15分間水切りを行った後増加重量を測定した。また吸収速度については小穴のあいた支持板の上に200メツシュのナイロン製不織布を置く。この上に0.1gの樹脂組成物を置き、下面より液体と接触させ2分間で樹脂組成物が0.9%食塩水を吸収する量を測定し、樹脂組成物1g当りの吸収量に換算した。

比較例 1～3

比較例 1

サンウェット1M-1000U無処理品。

比較例 2

実施例1においてサンウェット1M-1000Uに水酸化アルミニウムを混合することによって吸水性樹脂組成物〔J〕を得た。

比較例 3

実施例3においてサンウェット1M-1000Uに水酸化アルミニウムを混合することなく水のみを噴霧することによって吸水性樹脂組成物〔K〕を得た。

表 - 1

	水酸化アルミニウム量 (重量%)	水分量 (重量%)	架橋剤量 (重量%)	吸収量 (g/g)	吸収速度 (ml/g)
実施例 1	1.0	0.1	—	61	30
2	1.0	1.0	—	66	40
3	1.0	5.0	—	70	55
4	1.0	10.0	—	65	58
5	1.0	0.09	0.01	63	42
6	1.0	0.9	0.1	69	56
7	1.0	4.5	0.5	75	60
8	1.0	9.0	1.0	71	63
比較例 1	—	—	—	50	10
2	1.0	—	—	50	10
3	—	5.0	—	50	11

実施例 10～13

実施例5～8において、スプレーノズルを備えた装置のチャンパー内の空気および吹込み用空気を80℃に設定して、硫酸アルミニウム（純分換算）10%水溶液を所定量噴霧し、更に5分間チャ

ンパー内に滞留させて、吸水性樹脂組成物〔I〕〔J〕〔K〕〔L〕を得た。

得られた吸水性樹脂組成物の吸収量および吸収速度を実施例9に従って測定した結果は以下の通りである。

表 - 2

	硫酸アル ミニウム (wt%)	水分 量 (wt%)	架橋 剤量 (wt%)	吸収 量 (g/g)	吸収速 度 (ml/g)
実施 例10	1.0	0.02	0.01	65	43
実施 例11	1.0	0.1	0.1	72	58
実施 例12	1.0	2.8	0.5	76	62
実施 例13	1.0	4.3	1.0	73	64

【発明の効果】

本発明の吸水性樹脂組成物およびこれを含有する吸水、保水剤は水の均一な浸透性を促進し著しく高い吸水速度を有する吸水性樹脂組成物である。本発明による製品の特徴は、前述の吸水速度の向上のほか、湿度に対する安定性、すなわち本発明の吸水性樹脂組成物を高湿度下に放置しても、樹脂の粒子同志がブロッキング現象を起しにくいという特長、経日安定性、すなわち長期にわたる使用中の保水性、保形性維持の点でも優れている。更に粉体取扱い時の発塵発生が少ないという特長を有する。